

Mehrschichtig coextrudierte biaxial gereckte faserveredelte nahtlose Schlauchhülle sowie deren Verwendung als Nahrungsmittelhülle

Die vorliegende Erfindung betrifft eine schlauchförmige, nahtlose, mindestens 3-schichtige, biaxial gereckte, schrumpffähige naturidentische Schlauchhülle für die dauerhafte und faltenfreie Umhüllung von pastösen oder flüssigen Gütern, insbesondere Nahrungsmitteln, die durch eine hohe Wasserdampf- und Sauerstoffbarriere gekennzeichnet ist und sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften liefert.

Nahtlose Kunststoffhüllen werden häufig zur Umhüllung von pastösen oder flüssigen Gütern zu Herstellungs- und/oder Verpackungszwecken eingesetzt. Typische Anwendung sind die Verwendung solcher Hüllen zur Herstellung und/oder Verpackung von Brüh- und Kochwürsten, Schmelzkäse, Suppen oder stark fetthaltigen Pasten. Je nach herzustellendem bzw. zu verpackendem Gut müssen allerdings umfangreiche spezifische Anforderungen erfüllt werden, um den Anwendungen in der Praxis gerecht zu werden.

Zu diesen anwendungstechnischen Eigenschaftsanforderungen können beispielsweise bei der Wursterstellung zählen:

- gute Barriereigenschaften
- Temperaturbeständigkeit bis Sterilisationstemperatur
- gute Haftung zum Füllgut
- gute Weiterreißfestigkeit bei Warmlagerung
- ausreichender Schrumpf
- hohe Festigkeit, Formstabilität, Prallheit
- gutes Schälverhalten, leichte Schälbarkeit
- gutes Heiß und Kaltanschnittverhalten
- gute Stippbarkeit insbesondere Kalt- und Heißstippbarkeit
- leichte Konfektionierbarkeit, insbesondere Raffbarkeit
- gute Einfärbbarkeit und Farbdeckung
- gute Bedruckbarkeit und sichere Druckfarbhaftung
- Unbedenklichkeit laut Lebensmittelrecht (Richtlinien EG, Bundesamt für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin BGVV, Food and Drug Administration FDA)
- Ökologische Unbedenklichkeit der verwendeten Materialien

BEST AVAILABLE COPY

Zusätzlich wird immer häufiger eine naturidentische Haptik und ein optisch ansprechendes Aussehen wie dies bei Collagen- und Cellulosefaserdärmen mit oder ohne Barrierschicht bereits bekannt ist, verlangt.

5 Die bisher im Markt bekannten mehrschichtigen, biaxial gereckten, nahtlosen Hüllen sind speziell für die Herstellung und/oder Verpackung von Fleischprodukten, insbesondere Wurst, maßgeschneidert und genügen mehr oder weniger stark ausgeprägt den oben genannten anwendungstechnischen Anforderungen.

10 Von Kunden wird aber besonders ein optisch ansprechendes Produkt verlangt. Eine für die genannten Anwendungen geeignete Hülle ist demnach ergänzend bzw. abweichend zu dem oben beschriebenen Anforderungsprofil für Wursthüllen durch folgende Kerneigenschaften gekennzeichnet:

- naturidentische Optik und Haptik um den Eindruck eines besonders edlen Produktes zu erwecken.
- außerordentlich gute anwendungstechnische und insbesondere mechanische Eigenschaften wie
15 beispielsweise Heißanschnitt, Kaltstippung, Weiterreißfestigkeit bei Warmlagerung und Kaliberkonstanz und Zylindrizität.

20 Aus Savic, Z.: Sausage Casings, VICTUS Lebensmittelindustrialbedarf, Wien, Österreich, p. 245-300 ist bekannt, dass viele Schlauchhüllen vielen der oben genannten Anforderungen erfüllen, jedoch keine Hülle bekannt ist, die neben excellenten anwendungstechnischen Eigenschaften zudem ein naturidentisches edles Erscheinungsbild aufweist.

25 Die europäische Anmeldung EP-A-0 107 854 (*Kureha*, III.4, 01.10.82) beschreibt ein schlauchförmiges, 5-schichtiges Laminat bestehend aus einer inneren Schicht aus thermoplastischem Harz, einer Mittelschicht aus Vinylidenchlorid-Copolymerisat (PVDC), einer äußeren Schicht aus Olefinharz und zwei Klebeschichten zwischen den Hauptschichten. Die Hülle enthält als Komponente halogenhaltiges PVDC, dessen Verwendung ökologisch bedenklich ist und daher heute immer weniger akzeptiert wird. Weiter ist dieser Hülle der typische Glanz und die typische glatte Oberfläche einer Kunststoffschlauchhülle gemein, die beim Verbraucher ein unangenehm künstlichen Eindruck hinterlässt.

30 Die DE-A-40 01 612 (*Kalle*, XI.20, 20.01.90) gibt eine schlauchförmige, 3-schichtig coextrudierte, biaxial gereckte Hülle mit einer inneren und äußeren Schicht aus Polyamid oder einem Polyamid enthaltenden Polymerblend und einer sauerstoffsperrenden mittleren Schicht aus aromatischem Polyamid oder Copolyamid bekannt. Dieser Hülle ist der typische Glanz und die typische glatte

Oberfläche einer Kunststoffschlauchhülle gemein, die beim Verbraucher ein unangenehm künstlichen Eindruck hinterlässt.

5 In der DE-A-43 39 337 (*Naturin*, II.14, 19.11.93) wird eine 5-schichtige Schlauchhülle zur Verpackung und Umhüllung von pastösen Lebensmitteln beschrieben. Diese Schlauchhülle, insbesondere Wursthülle, auf Basis Polyamid ist dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer inneren und einer äußeren Schicht aus dem gleichen Polyamidmaterial, bestehend aus wenigstens einem aliphatischem Polyamid und/oder wenigstens einem aliphatischem Copolyamid und/oder wenigstens einem teilaromatischen Polyamid und/oder wenigstens aus einem teilaromatischen Copolyamid, einer mittleren Polyolefinschicht sowie aus zwei aus dem gleichen Material
10 bestehenden Haftvermittlerschichten aufgebaut ist. Der Anteil des teilaromatischen Polyamids und/oder Copolyamids beträgt 5 bis 60 %, insbesondere 10 bis 50 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymermischung aus teilaromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden. Der Nachteil dieser Hülle ist der typische Glanz und die typische glatte Oberfläche einer Kunststoffschlauchhülle, die beim Verbraucher ein unangenehm künstlichen Eindruck
15 hinterlässt.

Aus der EP-A-0 879 560 (*Kalle*, XI.35, 21.05.97) ist eine mindestens 4-schichtige, biaxial gereckte Nahrungs-mittelhülle mit zwei Sauerstoff-Barriereschichten bekannt. Die Sauerstoffsperr-wirkung wird hier im wesentlichen durch eine nicht außen liegende, EVOH enthaltende Schicht und eine außen liegende, Polyamid mit aromatischen Anteilen enthaltende Schicht bewirkt. Dieser Hülle ist
20 der typische Glanz und die typische glatte Oberfläche einer Kunststoffschlauchhülle gemein, die beim Verbraucher ein unangenehm künstlichen Eindruck hinterlässt.

Bekannterweise kann durch den Einsatz von anorganischen Zusätzen in der Aussenschicht oder durch einen zusätzlichen Bedruckvorgang eine gewisse Änderung des Oberflächenglanzes erzielt werden, die jedoch zumeist den Nachteil hat durch eine regelmäßige Struktur künstlich zu wirken.
25 Hinzu kommt ein zusätzlicher zeitlicher und finanzieller Aufwand des Bedruckens der Hülle.

Die hier zum Stand der Technik beschriebenen Schlauchhüllen weisen bezogen auf das oben beschriebene Anforderungsprofil in einzelnen Punkten Defizite auf. Insbesondere zeigen die im Markt bekannten Hüllen Defizite hinsichtlich der Merkmale gute Barriereigenschaften, gute anwendungstechnische Eigenschaften insbesondere mechanische Eigenschaften, ansprechendes
30 Aussehen durch naturidentische Optik und Haptik auf. Eine Hülle die dieser Eigenschaften erfüllt, ist bislang nicht bekannt.

Es stellte sich daher die Aufgabe, eine nahtlose Schlauchhülle zu entwickeln, die das genannte Anforderungsprofil insbesondere hinsichtlich einem entsprechenden Aussehen durch eine

naturidentische Optik und Haptik erfüllt und die exzellente anwendungstechnische Eigenschaften insbesondere sehr gute mechanische Festigkeit und gute Barriereigenschaften aufweist.

Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe durch Bereitstellung einer mindestens dreischicht vorzugsweise fünfschichtigen, coextrudierten, schlauchförmigen, biaxial gereckten, faserveredel-

5 ten nahtlose Schlauchhülle, wobei mindestens eine der Schichten, Naturfasern mit einer Faserlänge im Bereich von 5 bis 10.000 μm enthält.

Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung einer solchen schlauchförmigen, biaxial verstreckten, nahtlosen Hülle. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schlauchhülle geschieht zweckmäßig über ein Extrusionsverfahren. Der in Faser-, Granulat- oder Pulverform vor-

10 liegende Rohstoff wird in einem Extruder komprimiert, aufgeschmolzen, homogenisiert und über eine Düse ausgetragen und zu einem nahtlosen Schlauch geformt. Der austretende Primärschlauch wird mittels Luft- oder Wasserkühlung abgekühlt und anschließend simultan biaxial verstreckt. Ein besonders geeignetes Verfahren ist dabei das simultane biaxiale Recken mittels Double-Bubble-Technologie, bei der die Verstreckung der Primärblase über einen anliegenden Innendruck erfolgt.

15 Zur gezielten Einstellung der Schrumpfeigenschaften kann die Hülle anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen werden.

Es ist bekannt, dass es bei der Verarbeitung von Naturfasern zu einer thermischen und mechanischen Schädigung kommen kann. Eine thermische Schädigung macht sich durch Inhomogenitäten wie z.B. in Form von Stippen und/oder Verbrennern bemerkbar. Eine mechanische Schädigung ist

20 durch eine unerwünschte Reduzierung der Faserlänge und Faserdurchmesser sowie deren Verteilung erkennbar. Überraschenderweise konnte die Naturfaser ohne signifikante thermische Schädigung in die Polyamid-Matrix eingemischt werden. Durch eine geeignete Prozessführung konnte hierbei gleichzeitig die mechanische Schädigung der Fasern nach Bedarf eingestellt werden. Es war weiter überraschend, dass die haptischen und optischen Eigenschaften der erzeugten Hülle denen eines Collagen-, Cellulosefaserdarm mit und ohne Barrierschicht bei wirtschaftlicherer Herstellung ähnelten. Erstaunlicherweise waren das mechanische Verhalten der Hülle sehr gut. So konnte der Schlauch gestippt und gerafft werden, ohne beim anschließenden Brühen aufzuplatzen oder weiterzureißen. Die Barriereigenschaften wie beispielsweise Wasserdampf- und Sauerstoff-

25 durchlässigkeit können über den Faseranteil angepasst werden, so dass auch der Einsatz in Schlauchhüllen mit reduzierter Barrierewirkung und natürlichem Erscheinungsbild denkbar ist. Eine Sauerstoffbarriere verhindert bei Lagerung bekanntermaßen eine frühzeitige Vergrauung des der Hülleninnenseite zugekehrten Brätes. Die Wasserdampfbarriere behindert bei Lagerung bekanntermaßen den durch Verdunsten von Wasser aus dem Füllgut induzierten Gewichtsverlust der Verkaufsware, der einerseits den Erlös des Produktes reduziert und andererseits infolge von Volumenschwindung zu faltigen unansehnlichen Produkten führen kann.

30

35

Der Aufbau der Schlauchhülle weist eine Gesamtdicke von 5-150µm bei Durchmessern von 5-500mm und ist wie folgt zusammengesetzt:

Schicht A: Aussenschicht mit der Möglichkeit zum Bedrucken

Schicht B: Zweitäussere Schicht (zwischen Aussenschicht und Mittelschicht)

5 Schicht C: Mittelschicht

Schicht D: Zweitinnere Schicht zwischen Innenschicht und Mittelschicht

Schicht E: Innenschicht mit Kontakt zum Füllgut

10 Die Naturfasern werden in mindestens einer der Schichten eingemischt vorzugsweise in der Schicht A und/oder B und/oder C und/oder D und/oder E und gegebenenfalls könne-n ein oder mehrere Schichten weggelassen oder hinzugefügt werden.

Die äußere, ohne Vorbehandlung bedruckbare Schicht A besteht als Hauptkomponente entweder aus einem aliphatischen Homopolyamid oder einem aliphatischen Copolyamid oder einem Blend aus aliphatischem Homo- und Copolyamid oder einem Blend aus aliphatischem Homo- oder Copolyamid und einem teilaromatischen Polyamid. Als aliphatische Homo- und Copolyamide eignen sich solche Polyamide, wie sie in allgemeiner Weise im Kunststoffhandbuch Teil 3/4 "Polyamide" 15 Seite 22 ff, Carl Hanser Verlag München Wien 1998 beschrieben sind. Das aliphatische Polyamid ist ein Homopolyamid aus aliphatischen primären Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder ein Homopolymerisat von ω-Amino-carbonsäuren oder deren Lactamen. Das aliphatische Copolyamid enthält die gleichen Einheiten und ist z. B. ein Polymer auf Basis eines oder mehrerer 20 aliphatischer Diamine und einer oder mehrerer Dicarbonsäuren und/oder einer oder verschiedener ω-Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen. Die aliphatischen primären Diamine enthalten insbesondere 4 bis 8 C-Atome. Geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octamethyldiamin, besonders bevorzugt ist Hexamethyldiamin. Die aliphatischen Dicarbonsäuren enthalten insbesondere 4 bis 12 C-Atome. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, 25 Sebazinsäure und Dodecandicarbonsäure. Die ω-Aminocarbonsäure bzw. deren Lactame enthalten 6 bis 12 C-Atome. Ein Beispiel für ω-Aminocarbonsäuren ist die 11-Aminoundecansäure. Beispiele für Lactame sind ε-Caprolactam und ω-Laurinlactam. Besonders bevorzugte aliphatische Polyamide sind Polycaprolactam (PA 6) und Polyhexamethylenadipinamid (PA66). Ein besonders bevorzugtes aliphatisches Copolyamid ist PA 6/66, das aus Caprolactam-, Hexa- 30 methyldiamin- und Adipinsäureeinheiten besteht. Teilaromatische Polyamide werden im Kunststoffhandbuch Teil 3/4 "Polyamide" Seite 803 ff Carl Hanser Verlag München Wien 1998 beschrieben.

Bei den teilaromatischen Polyamiden und Copolyamiden können entweder die Diamineinheiten überwiegend oder ausschließlich die aromatischen Einheiten bilden, während die Dicarbonsäureeinheiten überwiegend oder ausschließlich aliphatischer Natur sind, oder die Diamineinheiten sind überwiegend oder ausschließlich aliphatischer Natur, während die Dicarbonsäureeinheiten überwiegend oder ausschließlich die aromatischen Einheiten bilden. Beispiele für die erste Ausführungsform sind teilaromatische Polyamide oder Copolyamide, bei denen die aromatischen Diamineinheiten aus m-Xylylendiamin und Phenylendiamin bestehen. Die aliphatischen Dicarbonsäureeinheiten dieser Ausführungsform enthalten gewöhnlich 4 bis 10 C-Atome, wie z.B. Adipinsäure, Sebazinsäure und Azelainsäure.

Neben den aromatischen Diamineinheiten und den aliphatischen Dicarbonsäureeinheiten können auch noch aliphatische Diamineinheiten und aromatische Dicarbonsäureeinheiten in Mengen von jeweils bis zu 5 Mol-% enthalten sein. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform besteht aus m-Xylylendiamin- und Adipinsäure-Einheiten. Dieses Polyamid (PA-MXD6) wird z.B. von der Firma Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. unter dem Namen MX-Nylon vertrieben. Beispiele für diese zweite Ausführungsform sind teilaromatische Polyamide und Copolyamide, bei denen die aliphatischen Diamine gewöhnlich 4 bis 8 C-Atome enthalten. Unter den aromatischen Dicarbonsäuren sind insbesondere Isophthalsäure und Terephthalsäure hervorzuheben. Neben den aliphatischen Diamineinheiten und den aromatischen Dicarbonsäureeinheiten können auch noch aromatische Diamineinheiten und aliphatische Dicarbonsäureeinheiten in Mengen von jeweils bis zu 5 Mol-% enthalten sein.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform besteht aus Einheiten von Hexa-methyldiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Dieses Polyamid (PA6I/6T) wird z. B. von der Fa. DuPont De Nemours unter dem Namen Selar PA vertrieben. Die Zugabe von teilaromatischem Polyamid PA6I/6T erfolgt in bevorzugter Weise in Mengen zwischen 2 und 40 Gew.-% pro Schicht, insbesondere zwischen 5 und 20 Gew.-%. Die Zugabe von teilaromatischem Polyamid PA-MXD6 erfolgt in bevorzugter Weise in Mengen zwischen 5 und 40 Gew.-% pro Schicht, insbesondere zwischen 10 und 30 Gew.-%. Zusätzlich kann Schicht A Additive wie Gleitmittel, Antiblockmittel, Nukleierungsmittel, Füllstoffe und Farbpigmente beinhalten oder ein Gemisch aus diesen.

Die zweitäußere Schicht B besteht aus einem annähernd vollständig hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVOH) mit einem Ethylen-Anteil von 25 bis 53 Gewichts-%, bevorzugt von 29 bis 38 Gewichts-%. Die Schichtstärke liegt zwischen 2 und 30 μm , in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 2 und 8 μm , besonders bevorzugt zwischen 3 und 6 μm . Gegebenenfalls kann Schicht B aus den in der Beschreibung von Schicht A oder Schicht D erwähnten Poly-

meren und Zusatzstoffen bestehen, jedoch gegebenenfalls eine andere Zusammensetzung als Schicht A aufweisen oder gänzlich weggelassen werden.

Die mittlere Schicht C besteht aus den in der Beschreibung von Schicht A erwähnten Polymeren und Zusatzstoffen, hat aber gegebenenfalls eine andere Zusammensetzung als Schicht A oder kann
5 gegebenenfalls aus Polyolefinhomo- oder copolymer oder einem Blend aus diesen mit einem Schmelzpunkt der niedrigstschmelzenden Komponente von mindestens 110°C bestehen. Gegebenenfalls kann Schicht C auch aus den in der Beschreibung von Schicht B erwähnten Polymeren und Zusatzstoffen bestehen, jedoch gegebenenfalls eine andere Zusammensetzung als Schicht B aufweisen oder gänzlich weggelassen werden.

Die zweitinnere, zwischen mittlerer Schicht C und innerer Schicht E ist die haftvermittelnde Schicht D. Diese besteht bevorzugt aus modifizierten Polyolefinen. Es handelt sich dabei um modifizierte Homo- und Copolymere des Ethylens oder Propylens und gegebenenfalls weiterer linearer α -Olefine mit 3 bis 8 C-Atomen, die Monomere aus der Gruppe der α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren, wie z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride,
15 Säureester, Säureamide oder Säureimide aufgepropft enthalten. Weiterhin geeignet sind ionomere Copolymerisate von Ethylen und Propylen und gegebenenfalls von weiteren linearen, 3 bis 8 C-Atome enthaltenden α -Olefinen mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester oder entsprechende Propfpolymerisate der genannten Monomere auf Polymere oder partiell verseifte Ethylen-Vinylester-Copolymerisate, die
20 gegebenenfalls mit einem Monomer der genannten Säuren pfpolymerisiert sind. Die Schichtdicken der liegen zwischen 1 und 30 μm und in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 1 und 6 μm . Gegebenenfalls kann Schicht D aus den in der Beschreibung von Schicht A oder B erwähnten Polymeren und Zusatzstoffen bestehen, jedoch gegebenenfalls eine andere Zusammensetzung als Schicht A oder B aufweisen.

Die innere Schicht E besteht als Hauptkomponente aus den in der Beschreibung von Schicht A erwähnten Polymeren und Zusatzstoffen, hat aber gegebenenfalls eine andere Zusammensetzung als Schicht A. Darüberhinaus kann die Schicht auch andere Stoffe, bevorzugt Farbpigmente, enthalten. Die bevorzugte Schichtdicke der Schicht E beträgt weniger als 10 μm .

Zur Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens und des Öffnungsverhaltens können der innen
30 liegenden Schicht und/oder der außen liegenden Schicht Additive zugegeben werden. Hierbei haben sich vor allem Antiblock- und Gleitadditive als geeignet erwiesen. Diese Antiblockadditive basieren z.B. auf Siliciumoxidbasis.

Zur Reduzierung des Einflusses von Licht auf das Füllgut können einzelne Schichten mit UV-Licht-Absorbern additiviert werden. Hier haben sich anorganische Pigmente, insbesondere Zink-, Titan-, Eisen- und Siliciumoxide, bewährt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das anorganische Feinstpigment mittels Masterbatch, dessen Trägermaterial mit dem Grundmaterial der Schicht kompatibel ist, in den Verbund eingebracht. Die Menge des Pigments liegt bei 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlauchhülle.

Die eingemischten Naturfasern können Fasern auf Basis von Polysacchariden wie z.B. Cellulosefasern aus Pflanzen wie z.B. Hanf, Jute, Leinen, Bambus, Kokosnuss, Holz oder auch Cellulosefasern aus Regeneratcellulose nach dem Viskose- oder Lyocellverfahren oder natürlichen Mineralfasern wie Kohlenstofffasern sein. Bevorzugt wird eine Cellulosefaser eines Laubholzes, Weichholzes oder Nadelholzes mit einer Länge von 5-10000 μm , bevorzugt mit einem 95 % Anteil mit der Länge 5-35 μm und/oder 35-350 μm und/oder 350-10000 μm , besonders bevorzugt mit der Länge 5-35 μm und/oder 350-10000 μm bei einem Durchmesser von 2-30 μm eingesetzt. Die Fasern können auch als Mischung daraus, besonders bevorzugt als bimodale Mischung daraus eingesetzt werden. Die Schüttdichte solcher Cellulosefasern schwankt je nach Faserlänge und Typ zwischen 20-600g/l. Die Fasern können thermisch und/oder physikalisch und/oder chemisch vorbehandelt sein.

Die eingemischte Menge der Fasern in der Schicht beträgt zwischen 0,1-70 % bevorzugt zwischen 0,1-10% und besonders bevorzugt zwischen 0,1-7% Gewichtsprozent. Die eingemischte Fasermenge kann aus verschiedenen Fasertypen und/oder Faserlängen bestehen, besonders bevorzugt ist ein Gemisch aus verschiedenen Fasertypen und/oder Faserlängen.

Die Naturfasern können mittels eines Compounds oder Masterbatches auf der Basis eines aliphatischen Polyamid wie PA6, PA11, PA12, PA66, PA6/66, PA6.8, PA6.9, PA6.10, PA6.11, PA6.12 und/oder anderen Thermoplasten oder durch direkte Einmischung verarbeitet werden. Bevorzugt wird ein Compound oder Masterbatch auf der Basis eines niedrigschmelzenden Polyamids wie PA6/66 und/oder PA12. Die Schichten der Hülle können Additive wie Gleitmittel, Antiblockmittel, Nukleierungsmittel, Füllstoffe und Farbpigmente beinhalten oder ein Gemisch aus diesen.

Das Masterbatch und/oder Compound kann als Granulat oder als Pulver hergestellt sein. Bevorzugt wird die Granulatform, die kugelförmig oder zylindrisch sein kann. Besonders bevorzugt wird ein zylindrisches Granulat zwischen 2-7 mm Länge und 1-4 mm Durchmesser mit porösem Charakter der durch eine spezielle Herstellung realisiert werden kann und zu einer reduzierten Scherkraft in der glatten und genuteten Feststoffzone des Extruders führt. Das Masterbatch und/oder Compound kann gegebenenfalls vorgetrocknet werden.

Die Herstellung der nahtlosen Schlauchhülle kann mit Hilfe des Blasfolien- oder Double-Bouuble-Verfahren hergestellt werden, wobei ein Doppel- oder Einschneckenextruder verwendet werden kann. Bevorzugt wird das Double-Bouuble-Verfahren. Die nahtlose Schlauchhülle ist bevorzugt biaxial verstreckt mit einem Flächenreckgrad von 4-10 und besonders bevorzugt von 6-10, da in diesem Flächenreckgraden die Faserorientierungen ein eine besonders hohe Weiterreißfestigkeit bei sehr positiven Schälverhalten bewirken. Zusätzlich wird bei diesen Flächenreckgraden eine besonders gute Bedruckbarkeit ermöglicht sowie eine excellente Prallheit und Zylindrizität der fertigen Würst erzielt.

Die coextrudierte Schlauchhülle weist üblicherweise einen freien Schrumpf in mindestens einer Orientierungsrichtung gemessen im Wasserbad bei 100°C nach 15 min zwischen 1 und 35%, insbesondere zwischen 2 und 20% auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen nahtlosen Schlauchhülle als Umhüllung für pastöse oder flüssige Füllgüter. Der besondere Vorteil einer nahtlosen Schlauchhülle besteht darin, dass ein kontinuierliches, spiralförmiges Schälen der Wurst möglich ist ohne durch Störstellen wie beispielsweise eine Verbindungsnaht eingeschränkt zu sein. Zusätzlich ist der optische und haptische Eindruck, die Barriereeigenschaften und die mechanische Integrität bei der Herstellung beispielsweise von Wurst der nahtlosen Schlauchhülle excellent ohne durch eine Naht beeinträchtigt zu werden. Bevorzugt wird die Hülle zur Verpackung von Wurstwaren, Tiernahrung, Käse, Teigmassen oder Suppen verwendet.

Der Gegenstand der Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Vergleichsbeispiel 1

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus 3 Schichten

- Schicht A: 100% PA6/66 (Ultramid C35F Fa. BASF) mit einer Schichtdicke von 5 μm .
Schicht B: 100% PA6/66 (Ultramid C35F Fa. BASF) mit einer Schichtdicke von 20 μm .
5 Schicht C: 93% PA 6 (Durethan B40F Fa. Bayer) und 7% Antiblockmittel mit einer Schichtdicke von 5 μm .

10 wurde auf drei Einschnckenextrudern über eine Ringdüse zu einem Primärschlauch geformt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft stark biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von 30 μm .

Beispiel 1

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus folgenden 5 Schichten:

- 15 Schicht A: 98% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) + 2% Cellulosefasern (1% Laubholz-Cellulose mit $\text{ØL}=60\mu\text{m}$ und $\text{ØD}=20\mu\text{m}$ und 1% Laubholz-Cellulose mit $\text{ØL}=23\mu\text{m}$ und $\text{ØD}=17\mu\text{m}$) mit einer Schichtdicke von 22 μm .
Schicht B: 100% EVOH (32mol% Ethylen, MFI=1,6g/10min) mit einer Schichtdicke von 3 μm .
Schicht C: 100% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 12 μm .
20 Schicht D: 100% Haftvermittler (anhydrit-modifiziertes Polyolefin auf Basis LLDPE, Schmelzpunkt=120°C, MFI=1,6g/10min) mit einer Schichtdicke von 4 μm .
Schicht E: 97% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) + 3% Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von 8 μm .

25 wurde auf 5 Einschnckenextrudern plastifiziert und homogenisiert und mittels einer 5-Schicht-Coextrusionsdüse in Schlauchform überführt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von 49 μm .

Beispiel 2

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus folgenden 5 Schichten:

- 5 Schicht A: 98% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) + 2% Cellulosefasern (Laubholz-Cellulose mit $\varnothing L=23\mu m$ und $\varnothing D=17\mu m$) mit einer Schichtdicke von 22 μm .
- Schicht B: 100% EVOH (32mol% Ethylen, MFI=1,6g/10min) mit einer Schichtdicke von 3 μm .
- Schicht C: 100% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 12 μm .
- Schicht D: 100% Haftvermittler (anhydrit-modifiziertes Polyolefin auf Basis LLDPE, Schmelzpunkt=120°C, MFI=1,6g/10min) mit einer Schichtdicke von 4 μm .
- 10 Schicht E: 97% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) + 3% Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von 8 μm .

15 wurde auf 5 Einschnckenextrudern plastifiziert und homogenisiert und mittels einer 5-Schicht-Coextrusionsdüse in Schlauchform überführt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von 49 μm .

Beispiel 3:

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus folgenden 5 Schichten:

- 20 Schicht A: 88% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) + 2% Cellulosefasern (Laubholz-Cellulose mit $\varnothing L=23\mu m$ und $\varnothing D=17\mu m$) + 10 % Farbmasterbatch orange mit einer Schichtdicke von 22 μm .
- Schicht B: 100% EVOH (32mol% Ethylen, MFI=1,6g/10min) mit einer Schichtdicke von 3 μm .
- Schicht C: 100% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 12 μm .
- 25 Schicht D: 100% Haftvermittler (anhydrit-modifiziertes Polyolefin auf Basis LLDPE, Schmelzpunkt=120°C, MFI=1,6g/10min) mit einer Schichtdicke von 4 μm .
- Schicht E: 97% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) + 3% Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von 8 μm .

5 wurde auf 5 Einschnckenextrudern plastifiziert und homogenisiert und mittels einer 5-Schicht-Coextrusionsdüse in Schlauchform überführt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von 49 μm .

Beispiel 4

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus 3 Schichten

10 Schicht A: 100% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 5 μm .

Schicht D: 97% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 3% Cellulosefasern (1,5% Laubholz-Cellulose mit $\varnothing\text{L}=60\mu\text{m}$ und $\varnothing\text{D}=20\mu\text{m}$ und 1,5% Laubholz-Cellulose mit $\varnothing\text{L}=23\mu\text{m}$ und $\varnothing\text{D}=17\mu\text{m}$) mit einer Schichtdicke von 20 μm .

15 Schicht E: 97% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) und 3% Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von 6 μm .

20 wurde auf drei Einschnckenextrudern über eine Ringdüse zu einem Primärschlauch geformt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft stark biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von 30 μm .

Beispiel 5

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus 5 Schichten

25 Schicht A: 100% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 5 μm .

Schicht B: 100% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 20 μm .

Schicht C: 100% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 5 μm .

Schicht D: 98% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 2% Cellulosefasern (1% Laubholz-Cellulose mit $\varnothing L=60\mu m$ und $\varnothing D=20\mu m$ und 1% Laubholz-Cellulose mit $\varnothing L=23\mu m$ und $\varnothing D=17\mu m$) mit einer Schichtdicke von 5 μm .

Schicht E: 93% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) und 7% Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von 6 μm .

wurde auf 5 Einschnckenextrudern über eine Ringdüse zu einem Primärschlauch geformt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft stark biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von 41 μm .

Beispiel 6

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus 5 Schichten

Schicht A: 97% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 3% Cellulosefasern (1,5% Laubholz-Cellulose mit $\varnothing L=60\mu m$ und $\varnothing D=20\mu m$ und 1,5% Laubholz-Cellulose mit $\varnothing L=23\mu m$ und $\varnothing D=17\mu m$) mit einer Schichtdicke von 5 μm .

Schicht B: 100% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 20 μm .

Schicht C: 100% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 5 μm .

Schicht D: 98% PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 2% Cellulosefasern (1% Laubholz-Cellulose mit $\varnothing L=60\mu m$ und $\varnothing D=20\mu m$ und 1% Laubholz-Cellulose mit $\varnothing L=23\mu m$ und $\varnothing D=17\mu m$) mit einer Schichtdicke von 5 μm .

Schicht E: 93% PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) und 7% Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von 6 μm .

wurde auf 5 Einschnckenextrudern über eine Ringdüse zu einem Primärschlauch geformt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft stark biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von 41 μm .

Referenzbeispiel 1 :

Es handelt sich um das Handelsprodukt Kunststoffdarm Walsroder „K plus“ mit 5 Schichten und einer Gesamtschichtstärke von 49 μm der Fa. CaseTech GmbH & Co. KG.

Referenzbeispiel 2 :

- 5 Das Handelsprodukt Walsroder „F plus“ der Fa. CaseTech GmbH & Co. KG. Es handelt sich um einen innenlackierten (PVDC) Cellulosefaserdarm.

Prüfkriterien:

- 10 Hüllenabschnitte wurden 30 min lang gewässert, anschließend bei konstantem Fülldruck mit feinkörnigem Brühwurstbrät gefüllt und an den Enden mit Metallclips verschlossen. Dann wurden die Würste aufgehängt, in einem Brühschrank mit Raucherzeuger 30 min lang mit rauchgesättigtem Wasserdampf bei 75°C behandelt, anschließend 60 min lang mit Wasserdampf ohne Rauch bei 80°C gegart. Die Würste wurden an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt und dann in einem Kühlraum bei etwa 6°C gelagert. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisauswertung.

Tabelle 1

	VB 1	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	RB 1	RB 2
Wasserdampfdurchlässigkeit ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	30	5	5	5	32	14	15	4	5
Sauerstoffdurchlässigkeit ($\text{ml}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	40	4	4	4	44	24	26	4	40
Gewichtsverlust	2	1	1	1	2	2	2	1	1
Schäleigenschaften	2	1	1	1	1	1	1	2	1
Zylindrizität	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Natürl. Optik	6	1	1	1	1	1	1	6	1
Natürl. Haptik	6	1	1	1	2	2	1	6	1
Farbdeckung	2	2	2	2	2	1	2	1	1
Anschnittverhalten (heiß)	4	1	1	1	1	1	1	6	6
Weiterreißigenschaften	4	1	1	1	1	1	1	4	6
Stippeigenschaften	5	1	1	1	1	1	1	5	5
Oberflächenstruktur	6	1	1	1	2	2	1	6	1
Kranzeigenschaften	2	2	2	2	1	1	1	2	6

Bewertung : 1 = sehr gut
2 = gut
3 = befriedigend
4 = ausreichend
5 = mangelhaft
6 = sehr mangelhaft

Die relevanten Eigenschaften der nachfolgend beschriebenen mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle wurden folgendermaßen ermittelt:

10 Wasserdampfdurchlässigkeit: nach ASTM F1249-01 bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85%. Der Wert gibt die Menge an Wasserdampf in Gramm an, die unter den angegebenen Prüfbedingungen während eines Tages (24 Stunden) durch eine 1 m² große Fläche der zu prüfenden Hülle durchtritt.

15 Sauerstoffdurchlässigkeit: Die Bestimmung der O₂ Du erfolgt gemäß DIN 53380 Teil 3 bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75 %. Der Wert gibt das Volumen an Sauerstoff in Millilitern an, das bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 1 bar unter den angegebenen Prüfbedingungen während eines Tages (24 Stunden) durch eine 1 m² große Fläche der zu prüfenden Hülle durchtritt.

20 Gewichtsverlust: Die zu prüfenden Hüllen werden mittels einer handelsüblichen Füllmaschine mit oxidationsempfindlichem Testfüllgut (Prüfbrät auf Brühwurstbasis) prall gefüllt, beidseitig durch einen Clip verschlossen. Nach dem Wiegen der erhaltenen Würste werden diese in einem Lageraum bei Raumtemperatur gelagert. Nach Ablauf von 20 Tagen werden die Würste erneut gewogen, wobei sich der prozentuale Gewichtsverlust aus dem Verhältnis der Differenz von Gewicht vor der und nach der Lagerung zum Gewicht vor der Lagerung ergibt (Schulnotenprinzip).

25 Schäleigenschaften: beurteilt wurde wie leicht sich die Hülle nach dem Einschneiden abschälen ließ und wie gut das Schälverhalten (z.B. Richtungswechsel beim Schälen) war (Schulnotenprinzip).

Zylindrizität: objektives Urteil über Kaliberdifferenz zwischen dem Wurstdurchmesser oben, mitte und unten (Schulnotenprinzip)

30 Natürliche Optik: subjektives Urteil über den optischen Eindruck wie Faltenbildung und Konsistenz der Würste (Schulnotenprinzip)

Natürliche Haptik: subjektives Urteil über den haptischen Eindruck wie fester Griff und natürliche Oberfläche der Würste (Schulnotenprinzip)

Farbdeckung: subjektives Urteil über die Farbintensität und Farbtreue der gefüllten eingefärbten Wursthülle vor und nach dem Brühen (Schulnotenprinzip)

Anschnittverhalten (heiß): objektives Urteil über Anzahl und Länge der beim Heißanschneiden (Kerntemperatur des Bräts ca. 35°C) verursachten Risse (Schulnotenprinzip)

- 5 Weiterreißfestigkeit: Die zu prüfenden Hüllen werden mittels einer handelsüblichen Füllmaschine mit Prüfbrät auf Brühwurstbasis prall gefüllt, beidseitig durch einen Clip verschlossen. Nach dem Brühen und Kühlen werden die ca. 50cm langen Muster halbiert und jeder Hälfte am angeschnittenen Ende in Längsrichtung ca. 1cm eingeschnitten. Anschließend werden die Muster bei einer Temperatur von 70°C und einer relativen Feuchte von 30 % über mehrere Stunden warmgelagert.
- 10 Die Beurteilung geschieht über die sich ausbildende Risslänge während der Lagerung.

Stippeigenschaften: objektives Urteil über die Anzahl der gerissenen oder geplatzten Würste beim Füllen oder Brühen nach Kaltstippen (Schulnotenprinzip)

Oberflächenstruktur: subjektives Urteil über die Oberflächenstruktur der Wurst (Schulnotenprinzip)

- 15 Kranzeigenschaften: objektives Urteil über die Verkranzeigenschaften (Schulnotenprinzip)

Patentansprüche:

1. Mindestens dreischichtige, coextrudierte, schlauchförmige, biaxial gereckte nahtlose Schlauchhülle, enthaltend von außen nach innen betrachtet,
 - a) eine äußere Schicht A, die als Hauptkomponente ein Polyamid oder eine Mischung mehrerer Polyamide enthält,
 - b) gegebenenfalls eine Schicht B, die sauerstoffsperrenden Charakter aufweist,
 - c) gegebenenfalls eine Kernschicht C, die als Hauptkomponente ein Polyamid oder eine Mischung mehrerer Polyamide enthält,
 - d) eine, gegenüber der benachbarten Schicht C oder B oder A und der benachbarten Schicht E haftungsvermittelnd wirkenden Schicht D enthält, und
 - e) eine innere Schicht E, die als Hauptkomponente ein Polyamid oder eine Mischung mehrerer Polyamide enthält,
 - f) gegebenenfalls weitere Schichten und Additive, wobei
 - g) zumindest eine Schicht Naturfasern mit einer Faserlänge im Bereich von 5 bis 10 000 μm und/oder ein Naturfasergemisch aus verschiedenen Fasertypen und/oder Faserlängen enthält
2. Nahtlose Schlauchhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptkomponenten die Schicht A entweder aus einem aliphatischen Homopolyamid oder einem aliphatischen Copolyamid oder einem Blend aus aliphatischem Homo- und Copolyamid oder einem Blend aus aliphatischem Homopolyamid und einem teilaromatischen Polyamid bestehen.
3. Nahtlose Schlauchhülle gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten teilaromatischen Polyamide im wesentlichen aus m-Xylylendiamin- und Adipinsäureeinheiten oder aus Einheiten von Hexamethyldiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure aufgebaut sind.
4. Nahtlose Schlauchhülle gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Naturfasern Cellulosefasern sind.

5. Nahtlose Schlauchhülle gemäß einem der vorherstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Naturfasern in mindestens einer der Schichten in einer Menge von 0,1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht enthalten sind.
- 5 6. Nahtlose Schlauchhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht D modifizierte Homo- und/oder Copolymere von α -Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen enthält, die Monomere aus der Gruppe der α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Monocarbonsäuren und/oder deren Derivate aufgepfropft oder copolymerisiert enthalten oder gegebenenfalls ein Polymer wie in Anspruch 2 beschrieben enthält.
- 10 7. Nahtlose Schlauchhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht B aus einem annähernd vollständig hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVOH) mit einem Ethylen-Anteil zwischen 25 und 53 Gewichts-% oder einem Polymer wie in Anspruch 2 oder Anspruch 6 besteht.
- 15 8. Nahtlose Schlauchhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht C aus einem Polymer wie in Anspruch 2 oder gegebenenfalls aus Polyolefinhomo- oder copolymer oder einem Blend aus diesen besteht.
9. Nahtlose Schlauchhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht E aus einem Polymer wie in Anspruch 2 besteht.
- 10 10. Nahtlose Schlauchhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe aller Schichtdicken 25 bis 80 μm beträgt.
- 20 11. Nahtlose Schlauchhülle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese thermofixiert ist.
12. Verwendung der Schlauchhülle gemäß einem der vorstehenden Ansprüche als Umhüllungsmaterial für pastöse und flüssige Füllgüter.
- 25 13. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das pastöse Füllgut Wurstbrät ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B1/08 B32B27/12 B32B27/34 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 40 01 612 A (HOECHST AG) 25 July 1991 (1991-07-25) cited in the application the whole document	1,12
A	DE 43 39 337 A (BECKER & CO NATURINWERK) 24 May 1995 (1995-05-24) cited in the application the whole document	1,12
A	EP 0 879 560 A (KALLE NALO GMBH & CO KG) 25 November 1998 (1998-11-25) cited in the application the whole document	1,12
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2004

Date of mailing of the international search report

08/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kanetakis, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008631

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 197850 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1978-90410A XP002306689 & JP 53 127845 A (KUREHA CHEM IND CO LTD) 8 November 1978 (1978-11-08) abstract </p>	1,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008631

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4001612	A	25-07-1991	DE 4001612 A1	25-07-1991
			JP 4211321 A	03-08-1992
			NL 9100091 A ,B,	16-08-1991
			US 5480690 A	02-01-1996
DE 4339337	A	24-05-1995	DE 4339337 A1	24-05-1995
			AT 204430 T	15-09-2001
			BR 9405983 A	06-02-1996
			CA 2153070 A1	26-05-1995
			DE 59409838 D1	27-09-2001
			DK 682476 T3	01-10-2001
			WO 9513707 A1	26-05-1995
			EP 0682476 A1	22-11-1995
			ES 2080041 T1	01-02-1996
			GR 95300076 T1	31-01-1996
			HK 1009922 A1	08-03-2002
			JP 8505781 T	25-06-1996
			JP 3556672 B2	18-08-2004
			PT 682476 T	30-01-2002
			US 5612104 A	18-03-1997
EP 0879560	A	25-11-1998	DE 19721142 A1	26-11-1998
			AT 228769 T	15-12-2002
			CA 2231627 A1	21-11-1998
			CZ 9801577 A3	16-12-1998
			DE 59806496 D1	16-01-2003
			EP 0879560 A1	25-11-1998
			ES 2186043 T3	01-05-2003
			HU 9801138 A2	28-09-1999
			JP 11034261 A	09-02-1999
			PL 326408 A1	23-11-1998
			RU 2201684 C2	10-04-2003
			US 6194040 B1	27-02-2001
JP 53127845	A	08-11-1978	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)